



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05002102 A**(43) Date of publication of application: **08.01.93**

(51) Int. Cl.

G02B 1/10(21) Application number: **03152098**(22) Date of filing: **25.06.91**(71) Applicant: **CATALYSTS & CHEM IND CO LTD**(72) Inventor:
TANAKA HIROKAZU
HIRAI MASABUMI
MURAKAMI CHIEMI**(54) HARD COAT FILM AND BASE MATERIAL WITH
HARD COAT FILM****(57) Abstract:**

PURPOSE: To increase a refractive index and to improve transparency, hot water resistance, weatherability, scratching resistance, dyeing property, and adhesion by incorporating specific multi component oxide particles consisting of an iron oxide component and a titanium oxide component and a matrix into the above- mentioned base material.

CONSTITUTION: The multi component oxide particles of the hard coat film consisting of the matrix and the multi component oxide particles consists of the iron oxide component and the titanium oxide component. The

weight ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ when the ratio of the iron oxide component is converted to the ratio of Fe_2O_3 and the ratio of the titanium oxide component to the ratio of TiO_2 is specified to a 0.005 to 1.0 range and the average grain size of the multi component oxide particles is specified to a 1 to $100\text{m}\mu$ range. The multi component oxide consisting of the iron oxide component and the titanium oxide component signifies any of a multi component oxide optically bonded with iron oxide and titanium oxide, a solid soln. consisting of the oxide of iron and titanium, a multi component oxide physically bonded with the iron oxide and the titanium oxide, a mixture composed thereof, and a mixture composed of the simple iron oxide and titanium oxide.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3031571号

(P3031571)

(45) 発行日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(24) 登録日 平成12年2月10日 (2000. 2. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 1/10

Z

請求項の数4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-152098

(22) 出願日 平成3年6月25日 (1991. 6. 25)

(65) 公開番号 特開平5-2102

(43) 公開日 平成5年1月8日 (1993. 1. 8)

審査請求日 平成6年1月28日 (1994. 1. 28)

(73) 特許権者 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72) 発明者 田 中 博 和

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

触媒化成工業株式会社内

(72) 発明者 平 井 正 文

福岡県北九州市若松区北渡町13-2 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 村 上 千 枝 美

福岡県北九州市若松区北渡町13-2 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎

審査官 森内 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコート膜およびハードコート膜付基材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなるハードコート膜であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなり、酸化鉄成分量を Fe_2O_3 に換算し、酸化チタン成分量を TiO_2 に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005~1.0の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が1~100 μm の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄と酸化チタンとが化学的に結合した複合酸化物、または鉄とチタンの酸化物からなる固溶体、あるいはこれらの混合物であることを特徴と

2

するハードコート膜。

【請求項2】マトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなるハードコート膜であって、

前記複合酸化物粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とシリカ成分とからなり、酸化鉄成分量を Fe_2O_3 に換算し、酸化チタン成分量を TiO_2 に換算し、シリカ成分量を SiO_2 に換算したときに、

重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005~1.0の範囲にあって、

重量比 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が0.001~1.0の範囲にあり、

前記複合酸化物粒子の平均粒径が1~100 μm の範囲

にあり、

前記複合酸化粒子が酸化鉄と酸化チタンとシリカとが化学的に結合した複合酸化物、または鉄とチタンとケイ素の酸化物からなる固溶体、あるいはこれらの混合物であることを特徴とするハードコート膜。

【請求項3】 前記複合酸化粒子が有機シラン化合物で表面改質されていることを特徴とする請求項1または2に記載のハードコート膜。

【請求項4】 基材表面に請求項1ないし3のいずれか1項に記載のハードコート膜が形成されてなることを特徴とするハードコート膜付基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ガラス、プラスチックなどの基材の表面に形成されるハードコート膜に関し、さらに詳しくは、屈折率が高く、透明性に優れ、その上耐熱水性、耐候性、耐擦傷性、耐摩耗性および染色性に優れ、さらに基材との密着性にも優れたハードコート膜に関する。

【0002】本発明は、さらにこのような優れたハードコート膜が表面に形成されているハードコート膜付基材にも関する。

【0003】

【発明の技術的背景】透明プラスチック、ガラスなどの基材の表面に屈折率の高いハードコート膜を形成することを目的として、種々のハードコート膜およびこれらのハードコート膜を形成する方法が種々提案されている。

【0004】例えば、特開昭63-247702号公報には、酸化チタン粒子と特定の有機ケイ素化合物とを含むコーティング膜が開示されている。また、特開平2-264902号公報には、酸化セリウムと酸化チタンとの複合酸化物微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜が開示されている。さらに、特開平3-68901号公報には、酸化チタン系微粒子をシリカおよび/または有機ケイ素化合物で処理して得られた微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜が開示されている。

【0005】しかしながら、特開昭63-247702号公報に記載されたコーティング膜は、耐候性に劣り、経時的に膜が変色し、基材との密着性も良くないという問題点がある。また、特開平2-264902号公報および特開平3-68901号公報に記載されたハードコート膜は、特開昭63-247702号公報に記載されたコーティング膜に比べて耐候性に多少優れているものの充分ではなく、耐擦傷性および耐摩耗性も実用的に充分でないという問題点がある。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、屈折率が高く、透明性に優れ、その上耐熱水性、耐候性、耐擦傷

性、耐摩耗性および染色性に優れ、基材との密着性にも優れたハードコート膜およびこのような優れた特性を有するハードコート膜が表面に形成されたハードコート膜付基材を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る第1のハードコート膜は、マトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなるハードコート膜であって、前記複合酸化粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなり、酸化鉄成分量を Fe_2O_3 に換算し、酸化チタン成分量を TiO_2 に換算したときの重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005～1.0の範囲にあり、前記複合酸化粒子の平均粒径が1～100 μm の範囲にあり、前記複合酸化粒子が酸化鉄と酸化チタンとが化学的に結合した複合酸化物、または鉄とチタンの酸化物からなる固溶体、あるいはこれらの混合物であることを特徴としている。

【0008】本発明に係る第2のハードコート膜は、マトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなるハードコート膜であって、前記複合酸化粒子が酸化鉄成分と酸化チタン成分とシリカ成分とからなり、酸化鉄成分量を Fe_2O_3 に換算し、酸化チタン成分量を TiO_2 に換算し、シリカ成分量を SiO_2 に換算したときに、重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005～1.0の範囲にあって、重量比 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が0.001～1.0の範囲にあり、前記複合酸化粒子の平均粒径が1～100 μm の範囲にあり、前記複合酸化粒子が酸化鉄と酸化チタンとシリカとが化学的に結合した複合酸化物、または鉄とチタンとケイ素の酸化物からなる固溶体、あるいはこれらの混合物であることを特徴としている。

【0009】上記本発明に係る第1および第2のハードコート膜において、前記複合酸化粒子は有機シラン化合物で表面改質されていることが好ましい。本発明に係るハードコート膜付基材は、基材表面に本発明に係る第1または第2のハードコート膜が形成されていることを特徴としている。

【0010】

【発明の具体的説明】以下に、本発明に係る第1のハードコート膜(1)および第2のハードコート膜(2)、並びにこのようなハードコート膜が表面に形成されている本発明に係る第1のハードコート膜付基材(A)および第2のハードコート膜付基材(B)について具体的に説明する。

【0011】ハードコート膜(1)

まず本発明に係る第1のハードコート膜(1)について具体的に説明する。このハードコート膜(1)は、マト

リックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなり、複合酸化物粒子は酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなるものである。

【0012】複合酸化物としては、下記(a)～(c)のいずれかを意味する。

(a) 酸化鉄と酸化チタンとが化学的に結合した複合酸化物、

(b) 鉄とチタンの酸化物からなる固溶体、

(c) 上記(a)と(b)との混合物。

【0013】また、上記の酸化鉄または酸化チタンは、いずれも水和物または水酸化物であっても良い。上記酸化鉄は、酸化セリウムに比べて紫外線の吸収波長域が長波長側にあるため、ハードコート膜(1)は、従来の酸化セリウムと酸化チタンとの複合酸化物粒子を含むハードコート膜に比較して耐候性に優れている。

【0014】ハードコート膜(1)に含まれている複合酸化物粒子の平均粒径は、1～100nm、好ましくは2～60nmの範囲にある。平均粒径が100nmを越える複合酸化物粒子を含むハードコート膜は、白濁して不透明になる傾向があり、平均粒径が1nm未満である複合酸化物粒子を含むハードコート膜は、硬度が不十分で耐擦傷性に劣ると同時に屈折率が十分に高くないといった傾向が生じる。

【0015】またハードコート膜(1)に含まれる複合酸化物は、酸化鉄成分量を Fe_2O_3 に換算し、酸化チタン成分量を TiO_2 に換算した時の重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が0.005～1.0、好ましくは0.01～0.70の範囲にある。なお本明細書において、複合酸化物粒子における $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比は、原料として用いた鉄化合物およびそれをそれぞれ Fe_2O_3 、 TiO_2 に換算して計算した値である。

【0016】この重量比が0.005未満では耐候性が良好なハードコート膜が得られず、1.0を越えるとハードコート膜が黄変し、透明性にすぐれたハードコート膜が得られないといった傾向が生じる。

【0017】ハードコート膜(1)形成用塗布液を調製する際には、例えば、上記(a)～(c)の複合酸化物粒子が水または有機溶媒に分散したゾル(酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾル)が用いるのが好ましい。

【0018】このような酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルは、特開平2-178219号公報に記載された方法で製造することができる。さらに具体的に説明すると、次の通りである。

【0019】チタン化合物と鉄化合物とが上記比率で含まれている混合水溶液を加水分解して得られる鉄とチタンの複合水和酸化物および/または水和酸化鉄と水和酸

化チタンとの混合物を含む分散液に過酸化水素を、好ましくは $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ (重量比)が4～7になるように加え、好ましくは50℃以上の温度で約0.5～8時間加熱して分散液に含まれる上記の水和酸化物を溶解または解膠させる。この際、液に含まれる水和酸化物の濃度は、 $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ に換算して、通常、約6重量%以下、好ましくは約4重量%以下に調整される。

【0020】次いで得られた溶液を60℃以上、好ましくは80℃以上に加熱すると、液中の過酸化水素溶解化合物が加水分解し、酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルが得られる。

【0021】このようにして得られた酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを、マトリックス(基質成分)を形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物が有機溶媒中に溶解している溶液またはマトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物が均一に分散されている分散液と混合することにより、ハードコート膜(1)形成用塗布液が調製される。

【0022】この際、酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを、直接、上記溶液または分散液と混合してもよいが、酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルに有機溶媒を混合するか、もしくは有機溶媒でゾルの溶媒を置換した後混合してもよい。

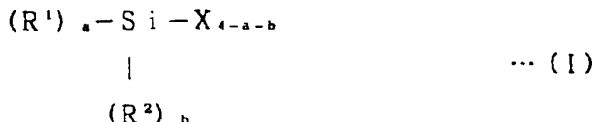
【0023】このように酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルに混合したり、あるいはゾルの溶媒を置換する際の用いられる有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびN、N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】ハードコート膜(1)形成用塗布液を調製する際には、上述したような酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを用いることが好ましいが、酸化鉄成分と酸化チタン成分とからなる複合酸化物粒子が前記塗布液中に単分散または単分散に近い状態で分散できればゾル以外の状態にある微粒子を用いてもよい。

【0025】ハードコート膜(1)形成用塗布液に用いられるマトリックスを形成しうる加水分解性有機ケイ素化合物としては、例えば、下記一般式(I)で表されるシラン化合物が用いられる。

【0026】

【化1】



【0027】（ただし、式中、a、bは、0ないし2の整数であり、a+bは、1ないし3である。R¹は、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、ハロゲン化炭化水素基であり、R²は、エポキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、メタクリロキシ基、シアノ基、ビニル基、ハロゲンで核置換された芳香環を含む有機基であり、Xは、加水分解可能な基、例えばハロゲン原子またはアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基である。）前記式（I）で表されるシラン化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-，β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-シアノプロピルトリメトキシシラン、γ-モルフォリノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどの3官能シラン、前記3官能シランの1部がメチル基、エチル基、ビニル基で置換された2官能シランなどが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】また、これらの有機ケイ素化合物は、そのままの状態でも、あるいは加水分解されていても、部分的に縮合していてもよい。ハードコート膜（1）形成用塗布液は、有機ケイ素化合物によって形成される被膜の硬化を促進するため、さらに硬化用触媒を含んでいてもよい。

【0029】このような硬化用触媒としては、具体的には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、グアニジンなどのアミン、グリシンなどのアミノ酸、2-メチルイミダゾール、2，4-ジエチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール、アルミニウムアセチルアセトネート、チタンアセチルアセトネートクロムアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸金属塩、SnCl₄、TiCl₄、ZnCl₂などのルイス酸、過塩素酸マグネシウムなどが挙げられる。

【0030】ハードコート膜（1）形成用塗布液に用いられる有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エ

タノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、N，N-ジメチルホルムアミドなどのホルムアミド類、水、フレオンが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。

【0031】さらにハードコート膜（1）形成用塗布液には、ハードコート膜（1）を形成する目的、ハードコート膜（1）を形成した基材の用途などに応じて界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、チクソトロピー剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性物質などを添加してもよい。またマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの多価カルボン酸を添加すると、ハードコート膜の染色性、耐熱性、耐熱水性、耐磨耗性が向上する。

【0032】ハードコート膜（1）形成用塗布液中の酸化鉄・酸化チタン複合酸化物粒子は、酸化鉄成分量をFe₂O₃の重量に換算して表し、酸化チタン成分量をTiO₂の重量に換算して表した際に、マトリックス100重量部に対して20～500重量部、好ましくは60～300重量部の範囲に調製される。

【0033】本発明に係るハードコート膜（1）は、ガラス、プラスチックなどの基材表面上記のようなハードコート膜（1）形成用塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷などの方法で塗布・乾燥し、次いでこのようにして基材表面に形成された被膜を基材の耐熱温度以下に加熱して硬化する方法により得られる。

【0034】このようにして得られるハードコート膜（1）の膜厚は、通常0.1～20μm、好ましくは1～7μmの範囲にある。

ハードコート膜（2）

次に本発明に係るハードコート膜（2）について説明する。

【0035】本発明に係るハードコート膜（2）は、マトリックスを形成する加水分解性有機ケイ素化合物と複合酸化物粒子とを含むハードコート膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥し、基材の耐熱温度以下に加熱して硬化させてなり、複合酸化物粒子として酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分を含むものである。

【0036】複合酸化物成分としては、下記（a）～（c）のいずれかを意味する。

（a）酸化鉄、酸化チタンおよびシリカが化学的に結合した複合酸化物、

(b) 鉄、チタンおよびケイ素の酸化物からなる固溶体、

(c) 上記 (a) と (b) との混合物。

【0037】また、上記の酸化鉄、酸化チタンおよびシリカは、それぞれハードコート膜 (1) の項で説明した状態をとり得る。すなわち、例えば、シリカは、無水ケイ酸またはその水和物を意味する。

【0038】ハードコート膜 (2) 中に含まれる上記複合酸化物粒子の粒径範囲は、ハードコート膜 (1) 中に含まれる複合酸化物粒子と同様である。ハードコート膜 (2) 中に含まれる複合酸化物粒子中の酸化鉄成分量、酸化チタン成分量およびシリカ成分量は、それぞれの量を Fe_2O_3 、 TiO_2 および SiO_2 の重量で表した際、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 比が 0.005~1.0、好ましくは 0.01~0.7 の範囲にあり、かつ、 $\text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 比が 0.001~1.0、好ましくは 0.005~1.0 の範囲にある。 $\text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 比が 1.0 を越えると、ハードコート膜の屈折率が低下し、0.001未満では、シリカ成分の含有効果がほとんどない。

【0039】複合酸化物粒子中にシリカ成分が含まれていると、ハードコート膜の耐候性および塗布液の長期安定性が向上する傾向がある。ハードコート膜 (2) 形成用塗布液を調製する際には、酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾルが好適に用いられ、この酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾルは、すでに説明した酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの場合と同様、特開平2-178219号公報に記載された方法で製造することができる。

【0040】ハードコート膜 (2) 形成用塗布液は、酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルに代えて酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾルを用いる以外はハードコート膜 (1) 形成用塗布液と同様にして調製される。

【0041】またハードコート膜 (2) も、ハードコート膜 (1) 形成用塗布液に代えてハードコート膜 (2) 形成用塗布液を用いる以外は、ハードコート膜 (1) と同様にしてプラスチックなどの基材表面に形成することができる。

【0042】上述したハードコート膜 (1) および (2) に含まれる複合酸化物粒子は、有機シラン化合物で表面改質されていることもできる。複合酸化物粒子を有機シラン化合物で表面改質すると、複合酸化物粒子とマトリックスとの反応性および親和性およびハードコート膜形成用塗布液中における複合酸化物粒子と溶媒との親和性がより一層向上する。

【0043】このように複合酸化物粒子を有機シラン化合物で表面改質する際には、シランカップリング剤として通常用いられている有機シラン化合物が用いられ、その種類は、マトリックスおよびハードコート膜形成用塗布液の溶媒の種類などに応じて適宜選定される。このよ

うな表面改質用有機シラン化合物としては、具体的には、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0044】複合酸化物粒子の表面改質は、例えば上記有機シラン化合物のアルコール溶液中に複合酸化物粒子を一定時間浸漬させた後に溶媒を除去するか、あるいは上記有機シラン化合物のアルコール溶液と複合酸化物ゾルとを混合し、一定時間の後に限外ろ過などの方法で混合溶液中の水を分離・濃縮することによって行われる。

【0045】この際に用いられる有機シラン化合物の量は、複合酸化物粒子の表面に存在する水酸基の量などに応じて適宜設定される。

ハードコート膜付基材 (A)、(B)

次に本発明に係るハードコート膜付基材 (A)、(B) について説明する。

【0046】本発明に係るハードコート膜付基材

(A)、(B) は、基材表面にハードコート膜 (1)、(2) が形成されている。このようなハードコート膜 (1)、(2) が形成される基材には、ガラス、プラスチックなどからなる各種基材が用いられ、具体的には眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、CRTの前面板、フィルター、ショーウィンドのケース、窓ガラス、複写機に用いられるコンタクトガラス、自動車などに用いられるライトカバーなどが挙げられる。

【0047】

【発明の効果】本発明に係るハードコート膜は、屈折率が高いため、プラスチックレンズの表面に本発明に係るハードコート膜を形成すると、プラスチックレンズとハードコート膜の光干渉に基づく干渉縞を消去することができる。

【0048】さらに、本発明に係るハードコート膜は、耐候性に優れ、しかも表面の硬度が高く、このため、耐擦傷性および耐磨耗性に優れ、しかも染色性に優れていることから、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズに好ましく適用される。

【0049】また本発明に係るハードコート膜は、屈折率が高いため、基材、例えば眼鏡レンズ、カメラのレンズなどの表面に本発明に係るハードコート膜を形成すると、基材表面の反射防止がなされる。このため、本発明に係るハードコート膜が表面に形成されているレンズを用いたカメラなどの撮像装置は、ハードコート膜が表面に形成されていないレンズを用いた撮像装置に比較して少ない光量で鮮明な撮像が行えるなどの特長がある。

【0050】また、CRT用前面板、フィルター、ショーウィンドー、窓ガラスなどの表面に形成すると、透明性に優れた基材が得られるとともに、これらの基材の寿命、美観などを向上することができる。

【0051】さらに、本発明に係るハードコート膜は、ガラス基材のみならずポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などのプラスチック基材の表面に形成する被膜としても好適である。

【0052】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0053】

【実施例1】酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの調製
 Fe_2O_3 に換算して2gの第二塩化鉄と TiO_2 に換算して98gの四塩化チタンとを純水に溶解し、10kgの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に15%アンモニア水をpHが9.0になるまで徐々に添加し、水和酸化鉄と水和酸化チタンとの共沈ゲルを得た。

【0054】このようにして得られた共沈ゲルを脱水し、洗浄した後、この共沈ゲル1, 100gに35%過酸化水素1, 150gと純水250gとを加え、次いで80℃に加熱したところ、赤褐色の溶液2, 500gが得られた。この溶液のpHは7.8であった。この溶液中に含まれる鉄およびチタンの酸化物の濃度が($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)換算で1.0重量%になるように純水で希釈した後、200℃で96時間加熱した。

【0055】次いでこの溶液中の水をメタノールで置換し、前記換算濃度が20重量%になるまで濃縮した結果、平均粒径11nm、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (重量比)が2/98である酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾル(ゾルA₁)を得た。

【0056】ハードコート膜形成用塗布液の調製
 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン276.1重量部を入れた反応容器の温度を10℃に保持し、攪拌しながら0.01NのHCl水溶液64.2重量部を除々に滴下してγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加水分解した。この溶液にエタノール100.2重量部およびイソプロパノール215重量部を加えてマトリックスを形成した。

【0057】このマトリックスを含む液に上記ゾルA₁を1, 173.4重量部加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート10.03重量部を添加して液を充分に混合し、ハードコート膜形成用塗布液を得た。

【0058】ハードコート膜の形成

ポリカーボネート成形品(三菱ガス化学(株)社製のユーピロンU-4000)を、47℃の13%NaOH水溶液中に数分間浸漬した後で充分に水洗した。

【0059】次いでこのポリカーボネート成形品を、前記塗布液中に浸漬した後引上げ速度80mm/分で引上げ、90℃で18分間乾燥し、104℃で90分間加熱硬化して実施例1のハードコート膜を形成した。

【0060】ハードコート膜の特性

このようにして得られた実施例1のハードコート膜につき、以下の特性を評価した。

(a) 高屈折性能

ハードコート膜表面の反射干渉スペクトルの解析結果から得られた屈折率が、1.58以上である場合を○とした。

(b) 耐擦傷性

ハードコート膜を有する1cm×3cmの試験片の表面に#000のスチールウールを2kgの荷重をかけながら10回往復させてハードコート膜を前記スチールウールで摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分類して評価した。

【0061】

A…殆ど傷がついていない

B…少し傷がついている

C…ひどく傷がついている

(c) 外観

ハードコート膜付基材の透明性が良く、着色が極めて少ないものを○とした。

(d) 染色性

赤、青および黄色の3種類の分散染料が溶解している92℃の熱水にハードコート膜付基材を5分間浸漬し、SMカラーコンピューター(スガ試験機(株)製)を用いて波長550nmにおける減光率を測定し、下記のように評価した。

【0062】

○…減光率が30%以上

△…減光率が20%以上30%未満

×…減光率が20%未満

(e) 耐候性

ハードコート膜付基材をウェザーメーター(スガ試験機(株)製)を用いて、400時間の曝露加速試験を行った後に外観の変化を評価し、変化の程度を○、△、×の3段階で評価した。

(f) 曇化度

黒い背景と3波長型白昼蛍光灯の間にハードコート膜付基材を設置し、ハードコート膜付基材を透過して背景に映る光のパターンを目視で観察し、ハードコート膜による曇化度を○、△、×の3段階で評価した。

(g) 長期安定性

ハードコート膜形成用塗布液を10℃で25日および45日保存した後に上記のようにしてハードコート膜を形成して前記(a)～(d)および(f)を評価し、ハードコート膜形成用塗布液を調製した直後に形成したハードコート膜との差異を○、△、×の3段階で評価した。

【0063】結果を表1に示す。

【0064】

【実施例2】 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (換算重量比)が40/60となるように第二塩化鉄および4塩化チタンの量を調整した以外は、実施例1と同様の方法で、平均粒径9nmの酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾル(ゾルA₂)を得た。

【0065】このゾルA₂をゾルA₁の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例2のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0066】結果を表1に示す。

【0067】

【実施例3】ゾルA₁ 1, 000 gを反応容器にとり、63℃に加熱した後、攪拌しながらビニルトリエトキシシランとメタノールとの混合溶液2リットルを逐々に添加した。添加終了後、さらに溶液の温度を63℃に維持して溶液中の酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルを熟成させた後、この溶液を濃縮し、濃度30.5重量%のビニルトリエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₃）を得た。

【0068】このゾルA₃をゾルA₁の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例3のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0069】結果を表1に示す。

【0070】

【実施例4】ビニルトリエトキシシランをメチルトリメトキシシランに代えた以外は実施例3と同様にしてメチルトリエトキシシランで表面処理された酸化鉄・酸化チタン複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₄）を得た。

【0071】このゾルA₄をゾルA₁の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例4のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0072】結果を表1に示す。

【0073】

【実施例5】実施例1の酸化鉄・酸化チタン複合酸化物ゾルの調製過程で得られるpH7.8の赤褐色の溶液2,500 gに予め水ガラス水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして調製したケイ酸液（SiO₂換算濃度：5重量%）を、酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分をそれぞれFe₂O₃、TiO₂およびSiO₂として換算した際の重量比SiO₂／（Fe₂O₃+TiO₂）が15／100となるような量で混合した後、170℃で10時間加熱した。

【0074】次いでこの溶液中の水をメタノールで置換し、（Fe₂O₃+TiO₂+SiO₂）換算濃度が20重量%になるまで濃縮した結果、平均粒径11nmの酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾル（ゾルB₁）を得た。

【0075】このゾルB₁をゾルA₁の代わりに用いた以

外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例5のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0076】結果を表1に示す。

【0077】

【実施例6】ハードコート膜形成用塗布液の調製過程でゾルB₁を1,577.0重量部とした以外は、実施例5と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例6のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。なお、このハードコート膜（膜厚：1.5μm）の屈折率は、被膜表面の反射干渉スペクトルを解析して求めた結果、1.805であった。

【0078】結果を表1に示す。

【0079】

【実施例7】酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分をそれぞれFe₂O₃、TiO₂およびSiO₂として換算した際の重量比SiO₂／（Fe₂O₃+TiO₂）が10／100となるように調製した以外は実施例5と同様にして、平均粒径12nmの酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾル（ゾルB₂）を得た。

【0080】このゾルB₂をゾルA₁の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例7のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0081】結果を表1に示す。

【0082】

【実施例8】酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分をそれぞれFe₂O₃、TiO₂およびSiO₂として換算した際の重量比Fe₂O₃／TiO₂が5／95となり、SiO₂／（Fe₂O₃+TiO₂）が43／100となるように調製した以外は実施例5と同様にして、平均粒径10nmの酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾル（ゾルB₃）を得た。

【0083】このゾルB₃をゾルA₁の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例8のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0084】結果を表1に示す。

【0085】

【実施例9】ゾルA₁に代えてゾルB₂を用い、ビニルトリエトキシシランに代えてテトラエトキシシランを用いた以外は、実施例3と同様にしてテトラエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB₄）を得た。

【0086】このゾルB₄をゾルA₁の代わりに用いた以

布液を調製し、この塗布液を用いて実施例9のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0087】結果を表1に示す。

【0088】

【実施例10】テトラエトキシシランに代えてトリメチルクロロシランを用いた以外は、実施例9と同様にしてトリメチルクロロシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB5）を得た。

【0089】このゾルB5をゾルA1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例10のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0090】結果を表1に示す。

【0091】

【実施例11】テトラエトキシシランに代えてγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例9と同様にしてγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB6）を得た。

【0092】このゾルB6をゾルA1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例11のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0093】結果を表1に示す。

【0094】

【実施例12】テトラエトキシシランに代えてγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランを用いた以外は、実施例9と同様にしてγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB7）を得た。

【0095】このゾルB7をゾルA1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例12のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0096】結果を表1に示す。

【0097】

【実施例13】テトラエトキシシランに代えてγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例9と同様にしてγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB8）を得た。

【0098】このゾルB8をゾルA1の代わりに用いた以

外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて実施例13のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0099】結果を表1に示す。

【0100】

【実施例14】酸化鉄成分、酸化チタン成分およびシリカ成分をそれぞれ Fe_2O_3 、 TiO_2 および SiO_2 として換算した際の重量比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ が40/60となり、 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ が15/100となるように調製した以外は実施例1と同様にして、平均粒径11mμの酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物ゾルを調製し、次いでこのゾルを実施例11と同様にして、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面改質された酸化鉄・酸化チタン・シリカ複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルB9）を得た。

【0101】このゾルB9をゾルA1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液の調製し、この塗布液を用いて実施例14のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0102】結果を表1に示す。

【0103】

【比較例1、2】ゾルB2をそれぞれ酸化チタン・酸化セリウム複合酸化物ゾル（触媒化成工業（株）社製、オプトレイク1130A）、酸化アンチモンゾルに代えた以外は、実施例7と同様にしてハードコート膜形成用塗布液を調製し、これらの塗布液を用いて比較例1および2のハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。

【0104】結果を表1に示す。

【0105】

【実施例15～19】ゾルB2の量をそれぞれ2、056、9重量部、2、374、5重量部に変えた以外は実施例7と同様のハードコート膜形成用塗布液を調製し、これらの塗布液をそれぞれ表2に示す屈折率を有するガラスレンズの表面に実施例1と同様にして実施例15、16のハードコート膜を形成した。

【0106】また、ゾルB4の量をそれぞれ1、348、8重量部、1、403、1重量部および1、557、0重量部に変えた以外は実施例9と同様のハードコート膜形成用塗布液を調製し、これらの塗布液をそれぞれ表2に示す屈折率を有するガラスレンズの表面に実施例1と同様にして実施例17～19のハードコート膜を形成した。

【0107】それぞれのハードコート膜表面に干渉縞が形成されているか否かを蛍光灯の下で目視観察した。またそれぞれのハードコート膜の耐擦傷性を実施例1と同様にして評価した。

【0108】結果を表2に示す。

【0109】

【比較例3】ソルB₄を酸化チタン・酸化セリウム複合酸化物ソル（触媒化成工業（株）社製、オプトレイク1130A）に代えた以外は、実施例19と同様にして比較例3のハードコート膜を形成し、ハードコート膜表面に干渉縞が形成されているか否かを蛍光灯の下で目視観*

*察した。またハードコート膜の耐擦傷性を実施例1と同様にして評価した。

【0110】結果を表2に示す。

【0111】

【表1】

表 1

ハード コート 膜	高屈折性能	耐擦傷性	外観	耐候性	染色性	曇化度	安定性	
							25日後	45日後
実施例1	○	A	○	○	○	○	○	×
実施例2	○	A	△	○	○	○	○	×
実施例3	○	A	○	○	○	○	○	△
実施例4	○	A	○	○	○	○	○	△
実施例5	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例7	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例9	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例10	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例11	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例12	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例13	○	A	○	○	○	○	○	○
実施例14	○	A	△	○	○	○	○	○
比較例1	○	A	○	△	○	×	○	○
比較例2	×	A	○	△	○	○	○	×

【0112】

【表2】

表 2

ハード コート 膜	レンズ基材の 屈折率	干 渉 縞	耐擦傷性
実施例15	1.70	ほとんどみえない	A
実施例16	1.80	"	A
実施例17	1.70	"	A
実施例18	1.75	"	A
実施例19	1.80	"	A
比較例3	1.80	少しみえる	A

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭63-139302 (JP, A)
 特開 昭61-276832 (JP, A)
 特開 平3-68901 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)
 G02B 1/10 - 1/12